



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

**0 280 654  
A1**

⑫

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑫ Anmeldenummer: 88810106.0

⑫ Int. Cl.4: **D 06 P 1/642**

**D 06 P 3/54, C 07 D 239/42**

⑫ Anmeldetag: 22.02.88

⑫ Priorität: 27.02.87 CH 751/87 01.10.87 CH 3820/87

⑫ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
31.08.88 Patentblatt 88/35

⑫ Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE ES FR GB IT LI SE

⑫ Anmelder: CIBA-GEIGY AG  
Klybeckstrasse 141  
CH-4002 Basel (CH)

⑫ Erfinder: Reinert, Gerhard, Dr.  
Welherweg 1/7  
CH-4123 Allschwil (CH)

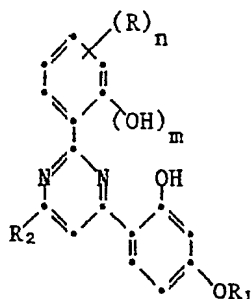
Burdeska, Kurt, Dr.  
Laufenburgerstrasse 30  
CH-4058 Basle (CH)

⑫ Verfahren zur Verbesserung der fotochemischen Stabilität von Färbungen auf Polyesterfasermaterialien.

⑫ Es wird ein Verfahren zur Verbesserung der fotochemischen Stabilität von Färbungen auf Polyesterfasermaterialien mit UV-Absorbern der Formel

Aralkylamino, Alkoxyalkylamino, Alkenyl, Alkoxy, durch Hydroxy, Carboxy oder C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-carbonyl substituiertes Alkoxy, Alkenyloxy, Phenyl oder durch Halogen, Alkyl, Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, Alkenyloxy, Alkoxy, Hydroxy oder Carboxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy substituiertes Phenyl,  
m 0 oder 1 und  
n 0, 1 oder 2  
bedeuten, sowie neue Verbindungen der Formel (1) worin m und n beide 0 sind und R<sub>2</sub> für Alkylamino, Hydroxyalkylamino, Aralkylamino oder Alkoxyalkylamino steht, beschrieben.

(1)



worin  
R Alkyl, Alkoxy, Halogen oder Hydroxy,  
R<sub>1</sub> Alkyl  
R<sub>2</sub> Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkylamino, Hydroxyalkylamino,

EP 0 280 654 A1

## Beschreibung

Verfahren zur Verbesserung der fotochemischen Stabilität von Färbungen auf Polyesterfasermaterialien

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der fotochemischen Stabilität von Färbungen auf Polyesterfasermaterialien.

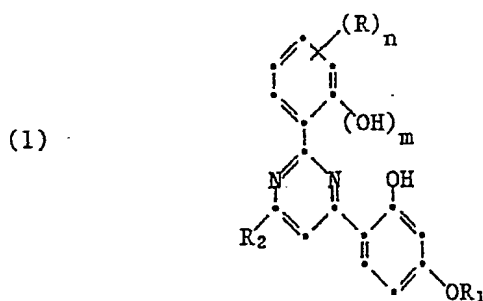
Gefärbtes Polyesterfasermaterial wird bei Belichtung und besonders bei gleichzeitiger Wärmeeinwirkung geschädigt. Man hat daher solche gefärbten Materialien gegen die Licht- und Wärmeeinwirkung mit UV-Absorbern vom Benzophenon- oder Benzotriazoltyp geschützt ohne aber befriedigende Resultate zu erreichen, weil diese Verbindungen ihrer ungenügenden Sublimationsechtheit wegen, bei der Thermofixierung der Färbungen und bei Belichtung bei erhöhten Temperaturen zu Produktverlust und somit ungenügendem Schutz geführt haben.

Die Stabilisierung von lichtempfindlichen organischen Materialien, wie z.B. vollsynthetischen Polymeren und natürlichen Polymeren vor allem reinen Additions- und reinen Kondensationspolymeren oder durch Additionspolymerisation vernetzten Kondensationspolymeren, z.B. Polyesterharzen ist aus der GB-A-1 029 045 bekannt. Es handelt sich aber dabei um den Schutz dieser organischen Materialien durch Einverleibung der Schutzmittel in die organische polymere Masse, wobei 2-o-Hydroxyphenyl-pyrimidine eingesetzt werden.

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe war es, ein Verfahren zur Verbesserung der fotochemischen Stabilität von Färbungen auf Polyesterfasermaterialien zu finden, welches keinen Produktverlust aufweist und den gegenwärtigen Anforderungen genügt.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass man anstelle der Einverleibung der schützenden Stoffe in die Fasermaterialien deren Aufbringung auf diesen verwendet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Verbesserung der fotochemischen Stabilität von Färbungen auf Polyesterfasermaterialien mit UV-Absorbern, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man das Fasermaterial mit einer Verbindung der Formel



behandelt, worin

R Alkyl, Alkoxy, Halogen oder Hydroxy,

R<sub>1</sub> Alkyl

R<sub>2</sub> Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkylamino, Hydroxyalkylamino, Aralkylamino, Alkoxyalkylamino, Alkenyl, Alkoxy, durch Hydroxy, Carboxy oder C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxy-carbonyl substituiertes Alkoxy, Alkenyloxy, Phenyl oder durch Halogen, Alkyl, Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, Alkenyloxy, Alkoxy, Hydroxy oder Carboxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy substituiertes Phenyl,

m 0 oder 1 und

n 0, 1 oder 2

bedeuten.

Alkyl- und Alkoxyreste, R und R<sub>2</sub> sind Reste mit 1 bis 18 C-Atomen wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Octyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl (Stearyl), Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, tert.-Butoxy, Pentyloxy, Hexyloxy, Octyloxy, Decyloxy, Dodecyloxy und Octadecyloxy. Alkylreste R<sub>1</sub> weisen 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 8 C-Atome auf. Sie sind Reste wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Octyl, Decyl und Dodecyl.

Alkenylreste R<sub>2</sub> weisen 2 bis 18 C-Atomen auf, wie Vinyl, Allyl, Butenyl, Isobutenyl, Pentenyl, Hexenyl, Heptenyl, Octenyl, Decenyl, Dodecenyl, Tetradecenyl und Octadecenyl.

Als Alkenyloxyreste R<sub>2</sub> kommen Reste mit 2 bis 18 C-Atomen in Betracht, wie Vinyloxy, Allyloxy, Butenyloxy, Isobutenyloxy, Pentenyloxy, Hexenyloxy, Heptenyloxy, Octenyloxy, Decenyloxy, Dodecenyloxy, Tetradecenyl-oxy und Octadecenyl-oxy.

Alkyl- und Hydroxyalkylaminoreste R<sub>2</sub> weisen im Alkylteil 1 bis 12 und vorzugsweise 2 bis 8 C-Atomen auf. Als solche Reste kommen z.B. in Betracht der Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl-,

Hexyl-, Octyl-, Decyl- und Dodecylaminoreste, sowie die gleichen durch eine vorzugsweise endständige Hydroxygruppe substituierten Reste.

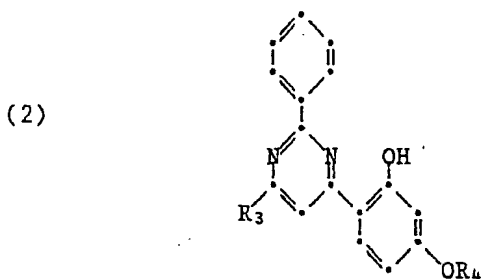
Alkoxyalkylaminoreste  $R_2$  sind Reste mit insgesamt 2 bis 8 C-Atomen wie Methoxymethyl-, Methoxyethyl-, Methoxypropyl-, Methoxybutyl-, Ethoxyethyl-, Ethoxypropyl-, Ethoxybutyl-, Ethoxypentyl-, Propoxyethyl-, Propoxypropyl-, Butoxyethyl-, Butoxypropyl- und Butoxybutylamino.

Aralkylaminoreste  $R_2$  sind vorzugsweise Phenylalkylreste mit 1 bis 3 C-Atomen im Alkylteil wie Benzyl-, Phenethyl- und Phenylpropylamino.

Als Halogensubstituenten  $R$  und  $R_2$  kommen Brom- und vorzugsweise Chloratome in Betracht.  
 $m$  und  $n$  sind vorzugsweise 0.

Bevorzugte Verbindungen der Formel (1) sind solche worin  $R_2$  Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, durch Hydroxy, Carboxy oder C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxycarbonyl substituiertes Alkoxy, Alkenyloxy, Phenyl oder durch Halogen, Alkyl, Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, Alkenyloxy, Alkoxy, Hydroxy oder Carboxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy substituiertes Phenyl bedeutet.

Von besonderem Interesse für das erfindungsgemäße Verfahren sind die Verbindungen der Formel



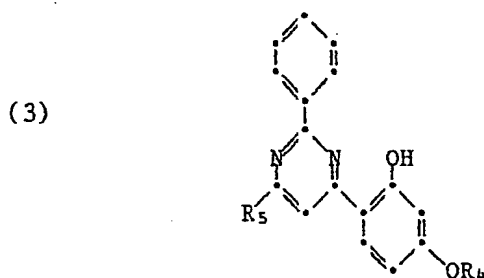
worin

$R_3$  Wasserstoff, Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylamino, Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamino, Benzylamino, Phenethylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamino, Phenyl oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Hydroxy, Alkoxy, Alkenyloxy, Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy oder Carboxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy substituiertes Phenyl und

$R_4$  C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl bedeuten.

Bevorzugte Verbindungen der Formel (2) sind jene worin  $R_3$  Wasserstoff, Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Phenyl oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Hydroxy, Alkoxy, Alkenyloxy, Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy oder Carboxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy substituiertes Phenyl bedeutet.

Im erfindungsgemässen Verfahren werden bevorzugt Verbindungen der Formel



verwendet, worin

$R_4$  die oben angegebene Bedeutung hat und

$R_5$  C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Chlor, Phenyl, o-Hydroxyphenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylamino, Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamino, Phenethylamino oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-alkylamino bedeuten.

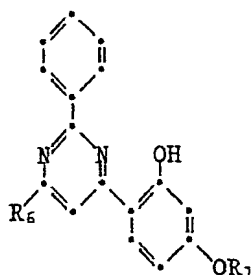
In den Verbindungen der Formel (3) ist  $R_5$  vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Chlor, Phenyl oder o-Hydroxyphenyl.

Die Verbindungen der Formeln (1) bis (3), die auch als UV-Absorber bekannt geworden sind, sind zum Teil bekannt und können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, so z.B. durch Umsetzen, in Gegenwart von Friedel-Crafts-Katalysatoren, von Halogenpyrimidinen und Verbindungen der Benzolreihe, die eine gegebenenfalls veretherte Hydroxylgruppe in Nachbarstellung zur entstehenden Bindung an den Pyrimidinring aufweisen und gegebenenfalls andere Verbindungen der Benzolreihe (vgl. z.B. Britische Patentschrift 1 029 045).

Die neuen erfindungsgemäss verwendbare Verbindungen entsprechen der Formel

5 (4)

10



15 worin

R<sub>1</sub> die oben angegebene Bedeutung hat und

R<sub>6</sub> Alkylamino, Hydroxyalkylamino, Aralkylamino oder Alkoxyalkylamino bedeuten. Sie können dadurch hergestellt werden, dass man ein Mol 4,6-Dichlor-2-phenylpyrimidin mit einem Mol Resorcin in Gegenwart eines Friedel-Crafts-Katalysators umsetzt und das erhaltene monochlorierte Produkt nach an sich bekannten Methoden alkyliert.

20 Geeignete bekannte Verbindungen der Formeln (1), (2) und (3) sind z.B.

2,4-Diphenyl-6-(2'-hydroxy-4'-methoxyphenyl)-pyrimidin, F. 174-175° C;

2,4-Diphenyl-6-(2'-hydroxy-4'-ethoxyphenyl)-pyrimidin, F. 177-178° C;

2,4-Diphenyl-6-(2'-hydroxy-4'-isopropoxyphenyl)-pyrimidin, F. 123-124° C;

25 2,4-Diphenyl-6-(2'-hydroxy-4'-butoxyphenyl)-pyrimidin, F. 148-149° C;

2,4-Diphenyl-6-(2'-hydroxy-4'-heptyloxyphenyl)-pyrimidin, F. 103-104° C;

2-Phenyl-4-chlor-6-(2'-hydroxy-4'-ethoxyphenyl)-pyrimidin, F. 155-156° C;

2-Phenyl-4-methyl-6-(2'-hydroxy-4'-ethoxyphenyl)-pyrimidin, F. 125-126° C;

2-Phenyl-4,6-di-(2'-hydroxy-4'-ethoxyphenyl)-pyrimidin, F. 250° C.

30 Die als UV-Absorber zu verwendenden Verbindungen der Formeln (1), (2) und (3) werden in einer Menge von 0,05 bis 7,5, vorzugsweise 0.20 bis 3 und besonders 0,5 bis 2 % vom Gewicht des Fasermaterials eingesetzt.

Als Polyesterfasermaterial, das in Gegenwart der genannten UV-Absorber gefärbt werden kann, sind z.B. Celluloseesterfasern, wie Cellulose-2 1/2-acetatfasern und -triacetatfasern und besonders lineare Polyesterfasern zu erwähnen. Unter linearen Polyesterfasern sind dabei Synthefasern zu verstehen, die z.B. durch Kondensation von Terephthalsäure mit Ethylenglykol oder von Isophthalsäure oder Terephthalsäure mit 1,4-Bis(hydroxymethyl)-cyclohexan erhalten werden, sowie Mischpolymere aus Terephthal- und Isophthalsäure und Ethylenglykol. Der in der Textilindustrie bisher fast ausschliesslich eingesetzte lineare Polyester besteht aus Terephthalsäure und Ethylenglykol.

40 Die Fasermaterialien können auch als Mischgewebe unter sich oder mit anderen Fasern, z.B. Mischungen aus Polyacrylnitril/Polyester, Polyamid/Polyester, Polyester/Baumwolle, Polyester/Viskose und Polyester/Wolle, verwendet werden.

Das zu färbende Textilmaterial kann sich in verschiedenen Aufmachungsformen befinden. Vorzugsweise kommt Stückware, wie Gewirke oder Gewebe in Betracht.

45 Die zu verwendenden Dispersionsfarbstoffe, die in Wasser nur sehr wenig löslich sind und in der Farbflotte zum grössten Teil in Form einer feinen Dispersion vorliegen, können den verschiedensten Farbstoffklassen angehören, beispielsweise den Acridon-, Azo-, Anthrachinon-, Cumarin-, Methin-, Perinon-, Naphthochinonimin-, Chinophthalon-, Styryl- oder Nitrofarbstoffen. Es können auch Mischungen von Dispersionsfarbstoffen erfindungsgemäss eingesetzt werden.

50 Polyester/Wolle-Mischfasermaterialien werden erfindungsgemäss vorzugsweise mit handelsüblichen Mischungen von anionischen Farbstoffen und Dispersionsfarbstoffen gefärbt. Bei den anionischen Farbstoffen handelt es sich beispielsweise um Salze schwermetallhaltiger oder vorzugsweise metallfreier Mono-, Dis- oder Polyazofarbstoffe einschliesslich der Formazanfarbstoffe sowie der Anthrachinon-, Xanthen-, Nitro-, Triphenylmethan-, Naphthochinonimin- und Phthalocyaninfarbstoffe. Der anionische Charakter dieser Farbstoffe kann durch Metallkomplexbildung allein und/oder vorzugsweise durch saure, salzbildende Substituenten, wie Carbonsäuregruppen, Schwefelsäure- und Phosphonsäureestergruppen, Phosphonsäuregruppen oder Sulfonsäuregruppen bedingt sein. Diese Farbstoffe können im Molekül auch sogenannte reaktive Gruppierungen, welche mit der Wolle eine kovalente Bindung eingehen, aufweisen.

55 Von Interesse sind insbesondere die 1:1- oder 1:2-Metallkomplexfarbstoffe. Die 1:1-Metallkomplexfarbstoffe weisen vorzugsweise eine oder zwei Sulfonsäuregruppen auf. Als Metall enthalten sie ein Schwermetallatom wie z.B. Kupfer, Nickel oder insbesondere Chrom.

60 Die 1:2-Metallkomplexfarbstoffe enthalten als Zentralatom ein Schwermetallatom wie z.B. ein Kobaltatom oder insbesondere ein Chromatom. Mit dem Zentralatom sind zwei komplexbildende Komponenten verbunden, von denen mindestens eine ein Farbstoffmolekül ist, vorzugsweise jedoch beide Farbstoffmoleküle sind. Dabei können die beiden an der Komplexbildung beteiligten Farbstoffmoleküle gleich oder

65

voneinander verschieden sein. Die 1:2-Metallkomplexfarbstoffe können z.B. zwei Azomethinmoleküle, einen Disazofarbstoff und einen Monoazofarbstoff oder vorzugsweise zwei Monoazofarbstoffmoleküle enthalten. Die Azofarbstoffmoleküle können wasserlöslichmachende Gruppen aufweisen, wie z.B. Säureamid-, Alkylsulfonyl- oder die obengenannten sauren Gruppen. Bevorzugt sind 1:2-Kobalt- oder 1:2-Chromkomplexe von Monoazofarbstoffen, die Säureamid-, Alkylsulfonyl- oder insgesamt eine einzige Sulfonsäuregruppe aufweisen.

5

Es können auch Mischungen der anionischen Farbstoffe eingesetzt werden.

Fasermischungen aus Polyester und Baumwolle werden in der Regel mit Kombination von Dispersionsfarbstoffen und Küpenfarbstoffen, Schwefelfarbstoffen, Leukoküpenesterfarbstoffen, Direktfarbstoffen oder Reaktivfarbstoffen gefärbt, wobei der Polyesteranteil mit Dispersionsfarbstoffen vor-, gleichzeitig oder nachgefärbt wird.

10

Bei den Küpenfarbstoffen handelt es sich um höher annellierte und heterocyclische Benzochinone oder Naphthochinone, um Schwefelfarbstoffe und insbesondere um anthrachinoide oder indigoide Farbstoffe. Beispiele von erfindungsgemäss verwendbaren Küpenfarbstoffen sind im Colour Index, 3rd Edition (1971), Vol. 3, auf den Seiten 3649 bis 3837 unter der Bezeichnung "Sulphur Dyes" und "Vat Dyes" aufgeführt.

15

Als Direktfarbstoffe geeignet sind beispielsweise die in Colour Index 3rd Edition (1971), Vol. 2, auf den Seiten 2005 bis 2478 genannten "Direct Dyes".

Die Leukoküpenesterfarbstoffe sind z.B. aus Küpenfarbstoffen der Indigo-, Anthrachinon- oder Indanthren-Reihe durch Reduktion z.B. mit Eisenpulver und anschliessende Veresterung z.B. mit Chlorsulfonsäure erhältlich und sind im Colour Index, 3rd Edition (1971), Vol. 3, als "Solubilised Vat Dyes" bezeichnet.

20

Unter Reaktivfarbstoffen werden die üblichen Farbstoffe verstanden, welche mit der Cellulose eine chemische Bindung eingehen, z.B. die im Colour Index, 3rd Edition (1971), Vol. 3, auf den Seiten 3391 bis 3560 aufgeführten "Reactive Dyes".

Die Menge der der Flotte zuzusetzenden Farbstoffe richtet sich nach der gewünschten Farbstärke; im allgemeinen haben sich Mengen von 0,01 bis 10, vorzugsweise 0,02 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf das eingesetzte Textilmaterial, bewährt.

25

Die erfindungsgemäss zu verwendenden Verbindungen können auch in Mischung mit bekannten Carrier auf Basis von z.B. Di- oder Trichlorbenzol, Methyl- oder Ethylbenzol, o-Phenylphenol, Benzylphenol, Diphenyl-ether, Chlordiphenyl, Methyldiphenyl, Cyclohexanon, Acetophenon, Alkylphenoxyethanol, Mono-, Di- oder Trichlorphenoxyethanol oder -propanol, Pentachlorphenoxyethanol, Alkylphenylbenzoate, oder insbesondere auf Basis von Diphenyl, Methyldiphenylether, Dibenzylether, Methylbenzoat, Butylbenzoat und Phenylbenzoat eingesetzt werden.

30

Die Carrier werden vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 2 g/l Flotte oder 5 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf die zu verwendenden Verbindungen eingesetzt.

Die Farbbäder können je nach dem zu behandelnden Textilmaterial neben den Farbstoffen und den erfindungsgemäss einzusetzenden Verbindungen Wollschutzmittel, Oligomereninhibitoren, Oxidationsmittel, Antischaummittel, Emulgatoren, Egalisierungsmittel, Retarder und vorzugsweise Dispergiemittel enthalten.

35

Die Dispergiemittel dienen vor allem zur Erzielung einer guten Feinverteilung der Dispersionsfarbstoffe. Es kommen beim Färben mit Dispersionsfarbstoffen allgemein begräulichlichen Dispergatoren in Frage.

Als Dispergiemittel kommen vorzugsweise sulfatierte oder phosphatierte Anlagerungsprodukte von 15 bis 100 Mol Ethylenoxid oder vorzugsweise Propylenoxid an mehrwertige, 2 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisende aliphatische Alkohole wie z.B. Ethylenglykol, Glycerin oder Pentaerythrit oder an mindestens zwei Aminogruppen oder eine Aminogruppe und eine Hydroxylgruppe aufweisende Amine mit 2 bis 9 Kohlenstoffatomen sowie Alkylsulfonate mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, Alkylbenzolsulfonate mit geradkettiger oder verzweigter Alkylkette mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, wie z.B. Nonyl- oder Dodecylbenzolsulfonat, 1,3,5,7-Tetramethyloctylbenzolsulfonat oder Octadecylbenzolsulfonat, sowie Alkyl-naphthalinsulfonate oder Sulfobornsteinsäureester, wie Natriumdioctylsulfosuccinat, in Betracht.

40

Besonders günstig haben sich als anionische Dispergiemittel Ligninsulfonate, Polyphosphate und vorzugsweise Formaldehyd-Kondensationsprodukte aus aromatischen Sulfonsäuren, Formaldehyd und gegebenenfalls mono- oder bifunktionellen Phenolen wie z.B. aus Kresol,  $\beta$ -Naphtholsulfonsäure und Formaldehyd, aus Benzolsulfonsäure, Formaldehyd und Naphthalinsäure, aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd oder aus Naphthalinsulfonsäure, Dihydroxydiphenylsulfon und Formaldehyd erwiesen. Bevorzugt ist das Dinatriumsalz des Di-(6-sulfonaphthyl-2-)methans.

50

Es können auch Gemische von anionischen Dispergiemitteln zum Einsatz kommen. Normalerweise liegen die anionischen Dispergiemittel in Form ihrer Alkalimetallsalze, Ammoniumsalze oder Aminalsalze vor. Diese Dispergiemittel werden vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 5 g/l Flotte verwendet.

55

Die Färbebäder können je nach dem zu verwendenden Farbstoff und Substrat zusätzlich zu den bereits genannten Hilfsmitteln auch übliche Zusätze, zweckmässig Elektrolyte wie Salze, z.B. Natriumsulfat, Ammoniumsulfat, Natrium- oder Ammoniumphosphate oder -polyphosphate, Metallchloride oder -nitrate wie Natriumchlorid, Calciumchlorid, Magnesiumchlorid bzw. Calciumnitrat, Ammoniumacetat oder Natriumacetat und/oder Säuren, z.B. Mineralsäuren wie Schwefelsäure oder Phosphorsäure, oder organische Säuren, zweckmässig nieder aliphatische Carbonsäuren wie Ameisen-, Essig- oder Oxalsäure sowie auch Alkalien oder Alkalispender, Komplexbildner, enthalten. Die Säuren dienen vor allem der Einstellung des pH-Wertes der erfindungsgemäss verwendeten Flotten, der in der Regel 4 bis 6,5, vorzugsweise 4,5 bis 6, beträgt.

60

Die Färbungen erfolgen mit Vorteil aus wässriger Flotte nach dem Ausziehverfahren. Das Flottenverhältnis

65

kann dementsprechend innerhalb eines weiten Bereichs gewählt werden, z.B. 1:4 bis 1:100, vorzugsweise 1:6 bis 1:50. Die Temperatur, bei der gefärbt wird, beträgt mindestens 50°C und in der Regel ist sie nicht höher als 140°C. Vorzugsweise liegt sie im Bereich von 80 bis 135°C.

Lineare Polyesterfasern und Cellulosetriacetatfasern färbt man vorzugsweise nach dem sogenannten Hochtemperaturverfahren in geschlossenen und zweckmässigerweise auch druckbeständigen Apparaturen bei Temperaturen von über 100°C, bevorzugt zwischen 110 und 135°C, und unter Druck. Als geschlossene Gefässe eignen sich beispielsweise Zirkulationsapparaturen wie Kreuzspul- oder Baumfärbearparate, Haspelkufen, Düsen- oder Trommelfärbemaschinen, Muff-Färbearparate, Paddeln oder Jigger.

Cellulose-2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-acetatfasern färbt man vorzugsweise bei Temperaturen von 80-85°C. Das erfindungsgemässe Färbverfahren kann so durchgeführt werden, dass man das Färbegut entweder zuerst mit den Verbindungen kurz behandelt und anschliessend färbt oder vorzugsweise gleichzeitig mit den Verbindungen und dem Farbstoff behandelt.

Vorzugsweise lässt man das Färbegut während 5 Minuten bei 50 bis 80°C im Bad, das den Farbstoff, die Verbindung und gegebenenfalls weitere Zusätze enthält und auf einen pH-Wert von 4,5 bis 5,5 eingestellt ist vorlaufen, steigert die Temperatur innerhalb von 10 bis 20 Minuten auf 100 bis 110°C und innerhalb von weiteren 10 bis 20 Minuten auf 125 bis 130°C, und belässt die Färbeflotte 15 bis 90 Minuten, vorzugsweise 30 Minuten, bei dieser Temperatur.

Die Fertigstellung der Färbungen erfolgt durch Abkühlen der Färbeflotte auf 50 bis 80°C, spülen der Färbungen mit Wasser und gegebenenfalls durch Reinigung auf übliche Weise im alkalischen Medium unter reduktiven Bedingungen. Die Färbungen werden dann wiederum gespült und getrocknet. Bei einer allfälligen Verwendung von Carriern werden die Färbungen zwecks Verbesserung der Lichtecktheit, vorteilhafterweise nach einer Hitzebehandlung, z.B. Thermosolieren, unterworfen, die vorzugsweise bei 160 bis 180°C und während 30 bis 90 Sekunden durchgeführt wird. Bei Verwendung von Küpenfarbstoffen für den Celluloseanteil wird die Ware auf übliche Weise zuerst mit Hydrosulfit bei einem pH-Wert von 6 bis 12,5 und dann mit Oxydationsmittel behandelt und schliesslich ausgewaschen.

Mit dem erfindungsgemässen Verfahren werden Polyesterfasermaterialien fotochemisch stabilisiert, d.h. gegen Belichtung, insbesondere Heissbelichtung, mit sichtbarem und UV-Licht geschützt.

Ein besonders hervorragender Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens ist, dass im Vergleich zu bisher bekannten Verfahren zur fotochemischen Stabilisierung von Polyesterfasermaterialien keine Vor- oder Nachbehandlung des Fasermaterials erforderlich ist.

In den folgenden Herstellungsvorschriften und Beispielen beziehen sich die Prozentsätze, wenn nichts anderes angegeben ist, auf das Gewicht. Die Mengen beziehen sich bei den Farbstoffen und bei den UV-Absorbern auf Formulierungen. Allfällige fünfstellige Colour-Index-Nummern (C.I.) beziehen sich auf die 3. Auflage des Colour-Index.

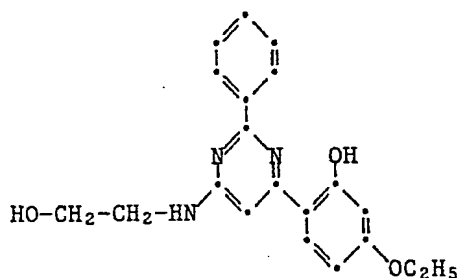
#### Herstellungsvorschrift A

##### Herstellung einer Verbindung der Formel (1)

22,5 g 4,6-Dichlor-2-phenylpyrimidin und 11,0 g Resorcin werden in 150 ml Nitrobenzol gelöst und mit 13,3 g wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt. Anschliessend wird auf 75-80°C erhitzt und 12 Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur und Zersetzung des Reaktionsgemisches mit Salzsäure und Wasser wird das Nitrobenzol mit Wasserdampf abdestilliert. Man erhält das 2-Phenyl-4-chlor-6-(2',4'-dihydroxyphenyl)-pyrimidin in guter Ausbeute vom Smp. 213-214°C. Das Produkt wird dann nach an sich bekannter Weise, z.B. gemäss Beispiel 9 der GB-A-1 029 045 mit Diethylsulfat alkyliert.

Man erhält das 2-Phenyl-4-chlor-6-(2'-hydroxy-4'-ethoxyphenyl)-pyrimidin vom Smp. 155-156°C.

22,9 g 2-Phenyl-4-chlor-6-(2'-hydroxy-4'-ethoxyphenyl)-pyrimidin werden mit 12,8 g Ethanolamin und 120 ml Cyclohexanol während 3 Stunden auf 140-145°C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 100°C lässt man 120 ml Wasser in das Reaktionsgemisch einfließen. Danach rührt man während 10 Minuten durch. Nach dem Abstellen des Rührers erfolgt eine Schichttrennung. Die wässrige Schicht wird von der Cyclohexanolschicht abgetrennt und letztere zur Trockene eingedampft. Das zurückbleibende Produkt wird aus Ethanol umkristallisiert und man erhält 22 g des fast farblosen Produktes der Formel



vom Smp. 162-164°C.

In ähnlicher Weise erhält man folgende Verbindungen:

2-Phenyl-4-(3'-hydroxypropylamino)-6-(2''-hydroxy-4''-ethoxyphenyl)-pyrimidin, Smp. 129-131°C, 2-Phenyl-4-(4'-hydroxybutylamino)-6-(2''-hydroxy-4''-ethoxyphenyl)-pyrimidin, Smp. 94-95°C; 2-Phenyl-4-ethylamino-6-(2'-hydroxy-4'-ethoxyphenyl)-pyrimidin, Smp. 107-108°C; 2-Phenyl-4-octylamino-6-(2'-hydroxy-4'-ethoxyphenyl)-pyrimidin, Oel; 2-Phenyl-4-methoxypropylamino-6-(2'-hydroxy-4'-ethoxyphenyl)-pyrimidin, Oel und 2-Phenyl-4-phenethylamino-6-(2'-hydroxy-4'-ethoxyphenyl)-pyrimidin, Smp. 117-118°C.

#### Herstellungsvorschrift B

##### Herstellung einer UV-Absorber-Dispersion

5 g eines UV-Absorbers werden mit 5 g des Kondensationsproduktes aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd als Dispergator, das in 7,5 ml Wasser gelöst ist, mit 20 g Quarzkügelchen (Durchmesser ca. 1 mm) versetzt und mit einem Rührer mit ca. 1600 Umdrehungen pro Minute so lange gemahlen, bis die Teilchengrösse unter 2 µm liegt. Die Dispersion wird von den Quarzkügelchen mittels eines feinen Maschensiebes abgetrennt und mit Wasser auf 20 % an Wirksubstanz eingestellt. Danach rührt man 0,3 % Carboxymethylcellulose ein, um die Dispersion zu stabilisieren.

##### Beispiel 1:

Es werden 13 Serien von Trikotstücken aus Diolen® von jeweils 3 Stücken von je 10 g in einem HT-Färbeapparat mit Flotten behandelt, die pro Liter

2 g Ammoniumsulfat

0,5 g eines Dispersionsstabilisators

0,25 g eines Dispergators

0,2 % C.I. Dispers Orange 53 (als ca. 35 % Dispersion) und je 1,65 oder 5,0 % der UV-Absorber (stets als 20%ige Dispersionen) I 2-(2'-Hydroxy-3'-tert.-butyl-5'-methylphenyl)-5-chlorobenzotriazol

II 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon;

III 2-Phenyl-4-methyl-6-(2'-hydroxy-4'-ethoxyphenyl)-pyrimidin;

IV 2,4-Diphenyl-6-(2'-hydroxy-4'-ethoxyphenyl)-pyrimidin

V 2-Phenyl-4-chlor-6-(2'-hydroxy-4'-ethoxyphenyl)-pyrimidin oder

VI 2-Phenyl-4,6-di-(2'-hydroxy-4'-ethoxyphenyl)-pyrimidin

enthalten und die mit Ameisensäure auf pH 5 eingestellt werden. Ferner wird eine Färbung ohne UV-Absorber-Zusatz angefertigt.

Das Färben wird in Druckbomben bei einem Flottenverhältnis von 1:10 vorgenommen, indem man zunächst die Trikotstücke bei 50°C während 5 Minuten behandelt, sodann die Temperatur zuerst in 10 Minuten auf 100°C und dann in weiteren 10 Minuten auf 130°C erhöht. Es wird 30 Minuten lang bei dieser Temperatur gefärbt, danach auf 50°C abgekühlt, mit warmem Wasser gespült, zentrifugiert und in einem Umluftofen bei 80°C getrocknet. Die 13 Serien von je 3 Stücken von je 10 g werden nun in 3 Serien unterteilt. Während die Serie 1 unbehandelt bleibt, werden die Serie 2, 60 Sekunden lang bei 180°C und die Serie 3, 60 Sekunden lang bei 200°C in einem Heissluft-Thermofixiergerät (z.B. das von W. Mathis, Niederhasli, Schweiz) behandelt.

Alle 39 Muster werden anschliessend auf ihre Heisslichtechtheit nach Ford EU BO 50-2 (Prüfvorschrift FLT EU BO 50-2; Prüfgerät Xenotest 1200, Gleichlauf; Prüfdauer 48 Stunden; Schwarztafeltemperatur 75°C; Feuchtigkeit 80 %) geprüft. Man erhält folgende Resultate:

Tabelle I:

UV-Absorber	Menge %	Lichtechtheiten nach FORD		
		-	180°C 60"	200°C 60"
keiner	-	1 - 2	1 - 2	1 - 2
I	1,65	3 - 4	3 - 4	2 - 3
	5,0	- 4	3 - 4	3
II	1,65	3 - 4	3 - 4	3
	5,0	4	3 - 4	3 +
III	1,65	3 - 4	3 - 4	3 - 4
	5,0	4	4	4
IV	1,65	3 - 4	3 - 4	3 - 4
	5,0	4	4	4
V	1,65	3 - 4 H	- 4	4
	5,0	- 4	4	- 4 - 5
VI	1,65	3 H	3 H+	3 - 4 H
	5,0	4	4	4 +

Die Lichtechtheitsbewertung zeigt deutlich, dass bei den bekannten UV-Absorbern I und II eine deutliche Verringerung der Werte bei 200°C erfolgt, während bei den erfindungsgemäss verwendbaren UV-Absorbern die Werte gleich bleiben.

#### Beispiel 2:

Man geht wie in Beispiel 1 beschrieben vor, mit der Ausnahme, dass kein Farbstoff eingesetzt wird. Die Thermofixierungen werden unter denselben Bedingungen vorgenommen. Die auf der Faser befindlichen UV-Absorbermengen werden durch Remissiosmessungen auf den Trikotstücken bestimmt; als charakteristische Konzentrationsgrösse werden die K/S-Werte angegeben.



Tabelle II:

UV-Absorber	Menge %	* K/S - WERTE (in %)		
		-	180°C 60"	200°C 60"
I	1,65	25,1 (100 %)	19,0 (75 %)	11,3 (45 %)
	5,0	57,1 (100 %)	43,2 (75,7 %)	28,7 (50,3 %)
II	1,65	26,1 (100 %)	21,5 (82,4 %)	18,0 (68,9 %)
	5,0	46,6 (100 %)	31,9 (68,5 %)	25,0 (53,6 %)
III	1,65	23,7 (100 %)	22,2 (93,7 %)	17,8 (75,1 %)
	5,0	49,0 (100 %)	36,5 (74,5 %)	29,9 (61,0 %)
IV	1,65	22,3 (100 %)	21,2 (95,5 %)	16,2 (72,6 %)
	5,0	48,5 (100 %)	42,7 (88,0 %)	43,9 (90,5 %)
V	1,65	29,1 (100 %)	29,2 (100 %)	27,2 (93,5 %)
	5,0	37,1 (100 %)	41,2 (>100 %)	50,5 (>100 %)
VI	1,65	25,1 (100 %)	22,6 (90 %)	21,8 (87,0 %)
	5,0	62,6 (100 %)	67,4 (>100 %)	68,4 (>100 %)

\* bei 340 nm gemessen

Die K/S-Werte ergeben eindeutig, dass der Verlust an UV-Absorber beim Thermofixieren für die Produkte I und II höher als für die Produkte III und IV ist. Die Produkte V und VI zeigen in den höheren Konzentrationen eine Tendenz zur Nachentwicklung.

Beispiel 3:

Auf 7 Strang von je 10 g eines Terylene®-Stapelgarns werden Graubraun-Färbungen mit und ohne UV-Absorber hergestellt, wobei man wie in Beispiel 1 beschrieben, mit der folgenden Farbstoffmischung färbt:

1,00 % C.I. Disperse Yellow 42

0,30 % C.I. Disperse Blue 60

0,15 % C.I. Disperse Violet 57

0,40 % C.I. Disperse Red 302

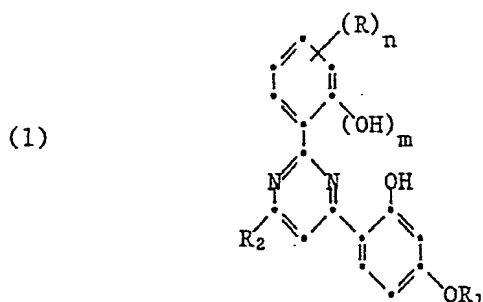
Als UV-Absorber verwendet man die Verbindungen I, III und V in Mengen von 1,5 % und 4,5 % (stets als 20 %-ige Dispersionen). Von den Färbungen werden nun die Heisslichtechtheiten nach Ford EU BO 50-2 (Belichtung 48 h und 96 h) und DIN 75.202, Entwurf (= Fakra Belichtung: 96 h und 192 h) bestimmt. Man erhält folgende Resultate:

Tabelle III:

UV-Absorber	Menge %	HEISSLICHTTECHTHEITEN nach			
		Fakra 96h	Fakra 192h	Ford 48h	Ford 96h
keiner	-	3 - 4	3	3 - 4	3
I	1,5	3 - 4	3 - 4	3 - 4	3
	4,5	4 - 5	4	+ 4	3 - 4
III	1,5	4	4	4	3 - 4 +
	4,5	-4 - 5	- 4	4 +	4
V	1,5	4	3 - 4 +	3 - 4H+	- 3 - 4 H
	4,5	-4 - 5	- 4	4	- 4

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Verbesserung der fotochemischen Stabilität von Färbungen auf Polyesterfasermaterialien mit UV-Absorbern, dadurch gekennzeichnet, dass man das Fasermaterial mit einer Verbindung der Formel



behandelt, worin

R Alkyl, Alkoxy, Halogen oder Hydroxy,  
R<sub>1</sub> Alkyl

R<sub>2</sub> Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkylamino, Hydroxyalkylamino, Aralkylamino, Alkoxyalkylamino, Alkenyl, Alkoxy, durch Hydroxy, Carboxy oder C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxy-carbonyl substituiertes Alkoxy, Alkenyloxy, Phenyl oder durch Halogen, Alkyl, Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, Alkenyloxy, Alkoxy, Hydroxy oder Carboxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy substituiertes Phenyl,

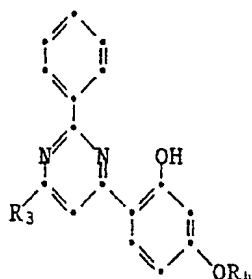
m 0 oder 1 und

n 0, 1 oder 2

bedeuten.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel

(2)



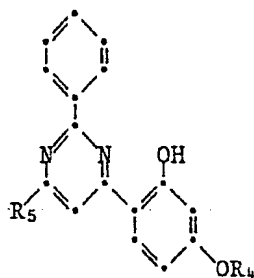
verwendet worin

R<sub>3</sub> Wasserstoff, Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylamino, Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamino, Benzylamino, Phenethylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamino, Phenyl oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Hydroxy, Alkoxy, Alkenyloxy, Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy oder Carboxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy substituiertes Phenyl und

R<sub>4</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl  
bedeuten.

3. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel

(3)



verwendet, worin

R<sub>4</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl und

R<sub>5</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Chlor, Phenyl, o-Hydroxyphenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylamino, Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamino, Phenethylamino oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-alkylamino  
bedeuten.

4. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin R<sub>2</sub> Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, durch Hydroxy, Carboxy oder C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxycarbonyl substituiertes Alkoxy, Alkenyloxy, Phenyl oder durch Halogen, Alkyl, Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, Alkenyloxy, Alkoxy, Hydroxy oder Carboxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy substituiertes Phenyl bedeutet.

5. Verfahren gemäss Anspruch 2, worin R<sub>3</sub> Wasserstoff, Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Phenyl oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Hydroxy, Alkoxy, Alkenyloxy, Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy oder Carboxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy substituiertes Phenyl bedeutet.

6. Verfahren gemäss Anspruch 3, worin R<sub>5</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Chlor, Phenyl oder o-Hydroxyphenyl bedeutet.

7. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die einzusetzende Verbindung der Formel (1), (2) oder (3) in einer Menge von 0,5 bis 7,5 Gew.-% des Fasermaterials verwendet.

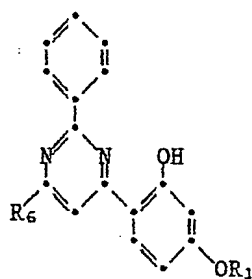
8. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Verbindung der Formel (1), (2) oder (3) direkt dem Färbebad zusetzt.

9. Das nach dem Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8 behandelte Polyesterfasermaterial.

10. Verbindungen der Formel

5 (4)

10



15

worin

R<sub>1</sub> Alkyl undR<sub>6</sub> Alkylamino, Hydroxyalkylamino, Aralkylamino oder Alkoxyalkylamino bedeuten.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 81 0106

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
D,X	GB-A-1 029 045 (CIBA) * Ansprüche 1-15,18; Seite 3, Zeilen 106-115; Seite 4, Zeilen 20-39; Seite 4, Zeile 122 - Seite 5, Zeile 14 * ---	1,2,4,5 ,7-9	D 06 P 1/642 D 06 P 3/54 C 07 D 239/42
A	US-A-3 660 404 (J.-E.A. OTTERSTEDT) * Spalte 1, Zusammenfassung; Spalte 8, Zeilen 48-50 * ---	1	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 81, Nr. 4, Juli 1974, Seite 69, Zusammenfassung Nr. 14635v, Columbus, Ohio, US; JP-A-73 32 630 (ASAHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD) 08-10-1973 * Zusammenfassung * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			D 06 P D 06 M C 07 D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 21-04-1988	Prüfer DEKEIREL M.J.
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			